Condensationsversuche

von Ortho- und Meta-Amidochinaldin mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure, resp. Glycerin und concentrirter Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Ferdinand Gerdeissen

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0068

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. von Miller, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, für wertvolle Ratschläge, sowie für die gütige Überlassung von Material und Zeit meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Vor einiger Zeit beauftragte mich Herr Professor von Miller, das Verhalten der beiden, durch direkte Nitrirung von Chinaldin und nachherige Reduktion erhaltenen Amidokörper,[1]) des Ortho- und des sogenannten Meta-Amidochinaldins gegen Aldehyd und concentrirte Salzsäure zu studiren.

10 g Amidochinaldin wurden in 40 g concentrirter Salzsäure gelöst und 7 g Paraldehyd allmählich zutropfen gelassen. Nach einhalbstündigem Stehen wurde zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, das Condensationsprodukt in Wasser gegossen und mit Kalilauge gefällt. Es resultirte eine gelbe, voluminöse, vollständig amorphe Base. Alle Versuche, diese selbst, oder eines ihrer Salze zum Krystallisiren zu bringen, schlugen fehl. Ein sehr schön aussehendes, amorphes Pikrat wurde analysirt, jedoch nicht mit dem gewünschten Erfolge. Ferner wurde der Versuch gemacht, die amorphe Base durch Chromsäure und Schwefelsäure einerseits, durch Kaliumpermanganat andrerseits zu oxydiren, um eventuell eine charakterisirbare Säure oder krystallisirende Salze derselben zu erhalten, alles mit negativem Erfolge. Auch eine Änderung der Versuchsbedingungen bei der Condensation, sowol betreffs der angewandten Mengenverhältnisse, als der Reihenfolge der Zusammengabe führte zu keinem Resultate. Auch auf das m-Amidochinaldin liess ich in allen möglichen Mengenverhältnissen und Variationen Aldehyd und Salzsäure einwirken, erhielt

1) Berl. Ber. XVII, 1699.

aber stets einen der oben beschriebenen amorphen Base sehr ähnlichen Körper, an dem ebenfalls alle Krystallisationsversuche scheiterten. Die trockene Destillation der amorphen Base ergab gleichfalls kein befriedigendes Resultat.

Indem ich so meinen anfänglichen Zweck, die beiden Amidochinaldine zu condensiren und beim Meta-Amidochinaldin durch den Verlauf der Condensation eventuell Aufklärung über dessen noch nicht festgesetzte Constitution zu gewinnen, nicht erreichte, versuchte ich, meinem Ziele näher zu kommen, wenn ich statt der Condensation mit Aldehyd und Salzsäure die Skraup'sche Synthese[1]) auf meine Amidokörper anwandte.

Ich kann aber nicht umhin, betreffs des oben geschilderten, vorläufig verlassenen Arbeitsgebietes an dieser Stelle eine Mitteilung zu bringen: Meine eben beschriebenen Condensationsversuche fallen in das Jahr 1884 und wurde zu dieser Zeit, mit Ausnahme der Darstellung von Phenylchinolin aus Anilin, Zimmtaldehyd[2]) und concentrirter Salzsäure bei der Chinaldinsynthese stets blos bei Wasserbadtemperatur gearbeitet[3]) und stets das erwartete Condensationsprodukt erhalten. Da sich nun im Verlaufe der letzten Jahre in verschiedenen Fällen die Wahrnehmung immer mehr ergab, dass die Döbner- von Miller'sche Synthese wol gelinge, wenn man nach vollendeter Condensation das Reaktionsgemisch auf höhere Temperatur erhitzte, so stellte ich zu einer Zeit, wo mich die nachher zu beschreibenden Versuche schon vollauf beschäftigten, folgendes Experiment an:

Ein in eben angegebener Weise erhaltenes Reaktionsgemisch von Ortho-Amido-Chinaldin mit Aldehyd und Salzsäure wurde eine Stunde am Wasserbade, dann drei Stunden im Schwefelsäurebade auf 130—140° erhitzt. Es liess sich

1) Wiener Monatsch. II, 141.
2) Berl. Ber. XVI, 1664.
3) Berl. Ber. XVII, 1705, 1708, 1714 u. a. m.

nun nach Zerstörung von etwaigem noch vorhandenen Amidochinaldin mit salpetrigsaurem Natron in salzsaurer Lösung nach dem Uebersättigen mit Kali durch Benzol eine Base ausziehen, die nach dem Abdestilliren des Benzols sofort in stark rot gefärbten Nadeln erstarrte. Sie repräsentirt zweifelsohne das früher vergeblich gesuchte Condensationsprodukt, konnte aber wegen Mangel an Zeit vorderhand nicht näher untersucht werden. Ihre Untersuchung und die Anwendung dieser modificirten Reaktion auf das Meta-Amidochinaldin werden in Bälde wieder aufgenommen.

Indem ich nun zu meinen eigentlichen Versuchen, die von Beginn an von positiven Resultaten begleitet waren, übergehe, erübrigt es mir, zunächst die Beschaffung meines Ausgangsmaterials, der beiden genannten Amidochinaldine, zu besprechen.

Herstellung des Ausgangsmaterials.

A. Reinigung des mir zur Disposition stehenden Rohchinaldins.

Zu meiner Arbeit stand mir ein von Martius in Berlin bezogenes Chinaldin zu Gebote. Ich machte einen Versuch, dasselbe nach den von Döbner und von Miller gemachten Vorschriften[1]) zu nitriren, denen allerdings ein sehr reines Präparat zu ihren Untersuchungen zur Disposition stand. Diese Forscher nitrirten das Chinaldin mit einem Gemische von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Das viele, bei meiner Nitrirung aufgetretene Harz, das die beiden Nitroprodukte stark verunreinigte und die Ausbeute wesentlich beschränkte, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass dem Chinaldin von der Darstellung herrührend,[2]) viel Hydroverbindung beigemengt sei, die natürlich beim Nitriren verharzte. Ein Versuch, aus dem vorliegenden

1) Berl. Ber. XVII, 1699.
2) Berl. Ber. XVII, 1698.

Rohprodukte durch fraktionirte Destillation direkt zu reinem Chinaldin zu gelangen, lieferte ein schlechtes Resultat. Ich zerstörte deshalb den grössten Teil der Beimengungen durch salpetrige Säure. Das Chinaldin wurde in Salzsäure gelöst, mit einer Lösung von Natriumnitrit in Wasser allmählich versetzt, gekocht, von ausgeschiedenem Harz filtrirt, mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt.

Das Chinaldin, das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb, war noch stark braun gefärbt, wurde mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und das erhaltene halbgelbe Oel der fraktionirten Destillation unterworfen.

B. Nitrirung des Chinaldins.

Die von Döbner und von Miller angegebene Methode lieferte auch bei meinem in obiger Weise gereinigten Chinaldin nie die von jenen Forschern verzeichnete Ausbeute, obwol nicht nur mit der Menge der Schwefelsäure variirt, sondern auch statt der rauchenden Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,49 jene mit dem spez. Gewicht 1,52 verwendet wurde und noch mehrere Änderungen der Versuchsbedingungen in Anwendung kamen. Von dem zuerst zur Abscheidung kommenden Ortho-Nitrochinaldin wurde immer ein rotes Öl abgesaugt, das jene Forscher bei den geringen Mengen, mit denen sie arbeiteten, nicht beobachteten und das die Ausbeute an Orthonitrochinaldin wesentlich herabdrückte. Metanitrochinaldin wurde überhaupt immer nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten. Es war daher ein wesentlicher Fortschritt, als ich bei einem Versuche, salpetersaures Chinaldin direkt durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu nitriren, theoretische Ausbeute an Nitrokörpern erhielt.

Die Darstellung von salpetersaurem Chinaldin konnte nur in folgender Weise erreicht werden: 50 g Chinaldin wurden mit 70 g verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) mehrere Tage im Vacuum belassen und täglich zweimal

über frische concentrirte Schwefelsäure gestellt: nach mehreren Tagen resultirte eine gelblich gefärbte, nahezu trockene, krystallinische Masse von salpetersaurem Chinaldin. Dasselbe wurde in Portionen zu 100 g allmählich in die zehnfache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, nach halbstündigem Stehen mit drei Liter Wasser verdünnt und mit fester Soda nahezu neutralisirt. Das beim Neutralisiren in sehr geringer Menge aufgetretene braune Harz, das immer obenauf schwimmt, konnte leicht durch Eintauchen von Filtrirpapier entfernt werden. Wie schon Döbner und von Miller beobachteten,[1]) ist das Orthonitrochinaldin in sehr verdünnter Schwefelsäure unlöslich, das Metanitrochinaldin dagegen löslich.

Ich versetzte die saure Lösung mit einer geringen Menge Natronlauge, dass die Reaktion sauer blieb. Dass blos Orthonitrochinaldin und diess vollständig ausgefallen war, erkannte ich: 1. an der noch schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit; 2. am Aussehen derselben: das Ortho-Produkt scheidet sich in feinen Nädelchen aus, die sich rasch zu gelben Klumpen beim Umrühren vereinigen; das Meta-Produkt fällt ölig aus und färbt die ganze Flüssigkeit gleichmässig milchig weiss; 3. am Geruche, indem beide Produkte einen charakteristischen Geruch besitzen; 4. am genauesten, indem ich eine Probe des ausgefallenen Produktes unter dem Mikroskope besah: waren blos die charakteristischen Nadeln der Orthoverbindung vorhanden und keine gelben Öltröpfchen sichtbar, so untersuchte ich noch, ob nach dem Abfiltriren einer Probe und dem Übersättigen mit Natronlauge, unter dem Mikroskope sich jetzt die Metaverbindung rein von der Orthoverbindung zeigte; ist im ersten oder zweiten Falle die eine durch die andere verunreinigt gewesen, so setzte ich zu der Flüssigkeit entweder noch etwas Natronlauge oder verdünnte Schwefelsäure, bis die mikroskopischen Präparate befriedigten.

1) Berl. Ber. XVII, 1700.

Nach vollständiger Trennung filtrirte ich das Orthonitrochinaldin ab, übersättigte das Filtrat mit Natronlauge und stellte es behufs rascherer Krystallisation des Metanitrochinaldins an einen kühlen Ort. Aus 100 g salpetersaurem Chinaldin wurden so 37 g Ortho- und 56 g Metanitrochinaldin erhalten. Beide Produkte waren rein und zeigten die von Döbner und von Miller angegebenen Eigenschaften und Schmelzpunkte.

C. Reduktion der beiden Nitrochinaldine.

Reducirt man das Orthonitrochinaldin in der von Döbner und von Miller angegebenen Weise[1]) durch Eintragen in Zinn und concentrirte Salzsäure, so erfüllt sich die Flüssigkeit beim Versuch der Herstellung grösserer Mengen, deren genannte Forscher ja nicht bedurften, sehr rasch mit den Nädelchen eines Zinndoppelsalzes des Amidokörpers, erstarrt bald breiartig und macht so das Eintragen weiterer Substanz unmöglich. Ich trug je 30 g Orthonitrochinaldin in die für 40 g berechnete Menge Zinnchlorür ein; unter Aufkochen bildet sich bei den ersten Eintragungen eine gelbe harzige Masse, die zu Boden fällt; dieselbe repräsentirt wahrscheinlich das Zinnchlorürdoppelsalz des Nitrokörpers; diese Masse wurde ordentlich zerteilt und trat gegen Schluss der Operation überhaupt nicht mehr auf. Nur ganz allmählich scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amidoproduktes in feinen Nädelchen aus, jedoch nie in solcher Menge, dass dadurch die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Das ganze Reduktionsgemisch wurde in heisse sehr concentrirte Natronlauge eingetragen und das sich ausscheidende rote Öl mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand zu einem braunen Krystallkuchen. Die Ausbeute ist theoretisch. Die vollständige Reinigung er-

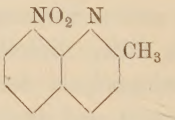
1) Berl. Ber. XVII, 1701.

folgte leicht nach den von Döbner und von Miller gemachten Vorschriften.

Die Reduktion des Metanitrochinaldins wurde ganz analog der vorhin beschriebenen durchgeführt und verläuft ganz ähnlich. Das Amidoprodukt kann nach der Vorschrift von Döbner und von Miller durch Auskochen mit heissem Wasser gereinigt werden und entsprechen seine Eigenschaften und sein Schmelzpunkt den Angaben jener Forscher. Auch hier ist die Ausbeute eine sehr gute.

Condensation von Orthoamidochinaldin mit Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und Orthonitrophenol.

Was zunächst die Constitution des Orthoamidochinaldins anlangt, so haben Döbner und von Miller bewiesen,[1]) dass das demselben entsprechende Nitrochinaldin identisch ist mit dem aus Orthonitranilin mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure erhaltenen Nitrochinaldine; demselben kann also blos die folgende Constitution zukommen:



20 g des Amins wurden mit 65 g Glycerin und 15 g Nitrophenol gemischt. Zu dem Gemische wurden allmählich 55 g englische Schwefelsäure gesetzt. Die Masse erwärmte sich so stark, dass das Nitrophenol bereits zu sublimiren begann. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler verbunden und erhitzt. Nach ca. zehn Minuten langem Erhitzen trat eine sehr heftige Reaktion ein. Man nimmt die Lampe weg und setzt sie erst wieder unter, wenn die Reaktion nachlässt. Nach drei Stunden langem Sieden wurde die Masse in zwei Liter Wasser gegossen, von ausgeschiedenem braunen Harze

1) Berl. Ber. XVII, 1700.

filtrirt und mit Kalilauge übersättigt. Das sich ausscheidende pechschwarze, schmierige Harz wird auf ein Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und so gut als möglich zerkleinert. Da sich die entstandene Base in alkalischem Wasser beträchtlich löst, wurde die Mutterlauge des schwarzen Harzes mit Benzol ausgeschüttelt und mit dieser Benzollösung das Harz ausgekocht. Aus den stark rot gefärbten Auszügen resultirte nach dem Abdestilliren des Benzols ein braunes, rasch zähe werdendes Öl. Die entstandene Base kann durch fraktionirte Krystallisation aus Aether (mit etwas Petroleumäther versetzt) oder durch Kochen der Benzollösung mit Tierkohle, Verdunsten des Benzols und öfteres vorsichtiges Decken des gebliebenen grauen Rückstandes mit Benzol rein weiss erhalten werden. Sie repräsentirt in diesem Zustande ein zartes, krystallinisches Pulver. Sie löst sich beträchtlich in alkalischem, fast nicht in reinem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform, sehr leicht in heissem Benzol, ziemlich schwer in Aether, noch schwerer in Ligroïn und Petroleumäther. Sie ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Nach dem Abpressen oder lufttrocken zeigt die Base den Schmelzpunkt 53° (uncorrigirt wie alle Schmelzpunkte), während die bei 100° getrocknete Base bei 75—76° schmilzt. Sie krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser. In Eisessig gelöst, liefert sie mit Pikrinsäure ein schön krystallisirtes Pikrat, wogegen das Chromat nie krystallisirt, sondern stets als rotes Öl erhalten wurde.

0,5515 g luftrockene Substanz verloren über H_2SO_4 und bei 100° 0,084 g Wasser.

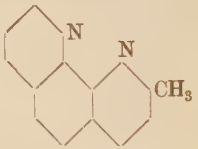
0,1525 g wasserfreie Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4545 g CO_2 und 0,1476 g H_2O.

0,1135 g wasserfreie Base gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 14,8 ccm N bei 17° Temperatur und 727 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 15,65 %	15,41 %

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C: 80,41 %	80,65 %
H: 5.15 „	5,43 „
N: 14,43 „	14,52 „

Ich charakterisirte diese Base nur der Vollständigkeit der Untersuchung halber. Ihre Constitution ist nach den Arbeiten von Skraup[1]) und nachdem Döbner und von Miller jene des in Rede stehenden Nitro-, resp. Amidokörpers aufgeklärt hatten, nicht in Zweifel zu ziehen; die folgende Formel ist jedenfalls der Ausdruck für ihre Zusammensetzung:



Da durch die Condensation des Meta-Amidochinaldins und den Abbau der zu erhaltenden Basen die für dasselbe bis jetzt nicht aufgeklärte Constitution möglicherweise eine Feststellung erfahren konnte, so wandte ich diesem Teile meines Themas meine ganze Aufmerksamkeit zu.

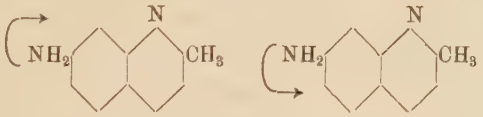
Condensation von Meta-Amidochinaldin mit Glycerin, concentrirter Schwefelsäure und Nitrophenol.

Döbner und von Miller haben zwar nachgewiesen[2]) dass das durch direkte Nitrirung von Chinaldin entstandene sogenannte Meta-Nitrochinaldin identisch ist mit dem aus Metanitranilin durch Condensation mit Paraldehyd und Salz-

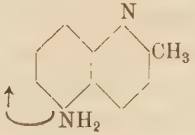
1) Wiener Monatsch. II, 141; III, 570; IV, 569.
2) Berl. Ber. XVII, 1700.

säure enthaltenen Produkte; da aber bei jedem „meta“ substituirten Amine eine Condensation in zweierlei Sinn verlaufen kann, beim Metanitranilin in folgender Weise:

wobei im ersten Falle ein wahres Meta-, im zweiten Falle ein Ana-Substitutionsprodukt entsteht, ist bisher die Constitution des sogenannten Meta-Nitrochinaldins in Frage gestellt gewesen. Durch die von mir geplante Condensation konnte eventuell eine Aufklärung herbeigeführt werden. Entstehen bei derselben zwei Basen, so kann ich blos ein wahres Metaprodukt condensirt haben:



wogegen das Ana-Produkt nur eine neue Base bilden könnte:



Wie nun aus Folgendem hervorgeht, sind bei der Condensation in der That zwei Basen entstanden und ist somit das von mir bearbeitete sogenannte Meta-Amidochinaldin als wahres Meta-Substitutionsprodukt charakterisirt.

Die Condensation des Meta-Amidochinaldins wurde in folgender Weise vorgenommen: 100 g Amidochinaldin wurden in einem langhalsigen Rundkolben mit 320 g Glycerin und 75 g Orthonitrophenol gemischt. Dazu wurden allmählich 270 g englische Schwefelsäure gesetzt. Das Gemisch färbte sich bald dunkelbraunrot und fand so starke Erwärmung statt, dass das Nitrophenol zu sieden begann. Das Gemisch

wurde, nachdem der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden worden ist, auf einem Drahtnetze erhitzt. Nach einer Viertelstunde trat eine lebhafte Reaktion ein, die, nicht so stark wie beim Ortho-Amidochinaldin, sich aber nach dem Entfernen der Lampe immer noch durch anhaltendes Sieden bemerkbar machte. Sobald die Reaktion nachgelassen hatte wurde die Lampe wieder untergestellt und das Gemisch noch zwei Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die nach dem Erkalten zähe, braune Flüssigkeit wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt, von wenig braunem Harz filtrirt und eingedampft, bis das in geringer Menge noch vorhandene Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen vollständig entwichen war. Das in Reaktion gekommene Nitrophenol war durch den bei der Skraup'schen Synthese stets auftretenden freien Wasserstoff zu Amidophenol reducirt worden und hatte als solches an der Condensation teil genommen, wobei es in Ortho-Oxychinolin überging, eine Tatsache, die Skraup bei seinen Condensationen[1]) schon längst festgestellt hat. Das gebildete Oxychinolin wurde aus meiner Reaktionsmasse auf folgende Weise entfernt: Der oben erhaltene Eindampfrückstand wurde mit Na_2CO_3, wodurch blos das Oxychinolin gefällt wird, übersättigt und dasselbe mit Dampf abgeblasen; es wurde durch Schmelzpunkt, Analyse und seine von Skraup genau angegebenen[2]) Eigenschaften identificirt. Nachdem das Oxychinolin auf diese Weise entfernt worden ist, übersättigte ich mit Natronlauge: es schied sich ein hellbrauner, flockiger, eigentümlich aromatisch riechender Körper ab, der sich beim Umrühren rasch in Form eines pechartigen Harzes, ähnlich wie bei der Condensation des Orthomidochinaldins, zusammenballte. Es kann leicht durch Abschwenken mit Wasser gereinigt werden und wurde dann auf Filtrirpapier getrocknet.

1) Wiener Monatsch. II, 153, 163; III, 573 etc.
2) Wiener Monatsch. III, 537 und 538.

Das Harz wird allmählich zähe, dann fast ganz trocken, und kann sammt dem daranhängenden Filtrirpapier zerkleinert werden. Da auch bei dieser Condensation erhebliche Mengen Base in dem alkalischen Filtrate gelöst bleiben, wurde dasselbe mit Benzol extrahirt und mit dieser Benzollösung, die gelb war und schön grün fluorescëirte, das Harz erschöpfend ausgekocht: diese Benzollösungen waren dunkelrot mit stark grüner Fluorescenz. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein dunkelbraunes, beim Stehen an der Luft und über Schwefelsäure rasch zähe werdendes Öl, das aber auch nach langem Aufbewahren nur teilweise krystallisirte. Nach vielfachen Versuchen, die entstandenen Basen aus diesem Rohöle in reiner Form zu gewinnen, erwies sich als der beste folgender Weg: Das Öl wurde tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, wobei die ganze Masse rasch zu einem braunen Krystallkuchen erstarrte. Dieser wurde zerkleinert und auf einem Saugtrichter vorsichtig mit absolutem Alkohol gedeckt. Der Alkohol lief, ohne erhebliche Mengen der salzsauren Salze zu lösen, dunkelrot gefärbt ab, während ein hellrot gefärbtes Produkt am Filter zurückblieb. Wird dasselbe in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein noch stark gefärbtes, aber schon wesentlich reineres Öl ab, das aber noch nicht vollständig zum Krystallisiren zu bringen ist. Man schüttelt deshalb die Basen mit Benzol aus, trocknet die Benzollösung mit Aetzkali, destillirt das Benzol ab und destillirt den gebliebenen Ölrückstand aus einer kleinen Retorte: Es geht jetzt ein hellgelbes Öl über, das nach dem Erkalten sofort zu einer strahligen Masse erstarrt.

Meine ganze Aufmerksamkeit war darauf gerichtet, ob nicht bei der Condensation zwei Basen entstanden sind. Die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche waren von Erfolg gekrönt und hat sich als beste und einfachste Trennung der in der That vorhandenen zwei Körper die folgende er-

wiesen: Behandelt man das destillirte Produkt mit kaltem Aether, so löst sich der bei weitem grösste Teil desselben mit Leichtigkeit auf, während ein geringer, weisser krystallinischer Rückstand bleibt. Wird derselbe nach dem Abfiltriren mit Aether ausgewaschen, so ist die Trennung der beiden Basen eine fast vollständige.

Dass die ätherlösliche Base, die ich mit Base I bezeichne, vollständig frei von der in Aether schwer löslichen Base (soll mit Base II bezeichnet werden) erhalten wurde, beweisen die an den verschiedensten Präparaten von Base I vorgenommenen Schmelzpunktbestimmungen, welche scharf übereinstimmten, was bei grösserer oder geringerer Anwesenheit von Base II unmöglich wäre, da die Schmelzpunkte beider Körper bedeutend differiren. Die geringen Spuren von Base I, die eventuell bei Base II zurückbleiben, lassen sich leicht davon trennen, indem Base I in wässrigem Alkohol sehr leicht löslich ist, Base II dagegen aus einem heissen Gemische von einem Drittel Alkohol mit zwei Drittel Wasser beim Erkalten leicht auskrystallisirt.

Im folgenden sollen nun die Eigenschaften und mehrere Salze der Base I und die Eigenschaften der Base II, soweit sie der geringen Menge halber eruirbar waren, besprochen werden.

Base I.

Dieser Körper kann, nachdem er in oben beschriebener Weise schon fast rein erhalten wurde, leicht in den Zustand der absoluten Reinheit auf folgende Art gebracht werden: Man verdampft ihn mit Salzsäure zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um; das sich ausscheidende, blendend weisse, salzsaure Salz wird in Wasser gelöst und die Base mit Ammoniak gefällt. Es scheidet sich ein fast farbloses Öl ab, das in reinstem Zustande oft lange flüssig bleibt; es durchsetzt sich bei längerem, ruhigen Stehen mit einem Krystallkuchen, der noch viel Öl

eingeschlossen enthält; rührt man jetzt mit einem Glasstabe um, so erstarrt plötzlich der ganze Gefässinhalt zu einem weissen Brei von Krystallnädelchen, der die Hydratverbindung der Base repräsentirt. Dieselbe ist jetzt vollständig rein. In eben beschriebener Weise wird zunächst das Hydrat derselben erhalten. Es bildet weiche, weisse Nädelchen, die an der Luft nicht verwittern, jedoch über Schwefelsäure ihr Wasser abgeben. Es schmilzt bei 49—50°. Die Base selbst repräsentirt, frisch destillirt, ein farbloses Öl, das beim Erkalten sofort zu einer weissen, zuckerartigen, durchscheinenden Masse erstarrt. Sie löst sich etwas in kochendem Wasser; beträchtlich löslich ist sie in ammoniakhaltigem, merklich löslich in alkalihaltigem Wasser. In wässrigem und absolutem Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, ebenso in Aether. Petroleumäther löst in der Kälte schwer, in der Hitze leicht und es scheidet sich die Base dann erst nach vollständigem Verdunsten des Petroleumäthers wieder aus. Benzol löst dieselbe in der Kälte und Wärme leicht. Sie ist kaum flüchtig mit Wasserdämpfen, lässt sich unzersetzt destilliren (der Siedepunkt liegt über 360°) und besitzt in der Wärme einen süsslichen, glycolartigen Geruch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 64—65°.

I. 0,511 g wasserhaltige Base verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0,11 g H_2O.
II. 0,802 g wasserhaltige Base verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0, 173 g H_2O.

I. 0,357 g wasserfreie Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1835 g H_2O und 1,052 g CO_2.
II. 0,189 g wasserfreie Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,103 H_2O und 0,5535 g CO_2.
III. 0,105 g wasserfreie Base gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 14,1 ccm N bei 18° Temperatur und 721,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 + 3H_2O$:		Gefunden: I.	II.
H_2O: 21,77%		21,52%	21,57%

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	I.	Gefunden: II.	III.
C: 80,41%	80,39%	79,90%	—
H: 5,15 „	5,60 „	5,45 „	—
N: 14,43 „	— „	— „	14,76%

Salzsaures Salz. Die Darstellung ist schon oben erwähnt. Es repräsentirt eine schneeweisse, aus lauter kleinen Nädelchen bestehende Krystallmasse. Aus verdünnten Lösungen langsam krystallisirend, entstehen oft centimeterlange, schmale Nadeln, die starken Glanz besitzen, aber, nur kurze Zeit an der Luft liegend, rasch verwittern. In kaltem Wasser löst es sich schwer, in heissem Wasser leicht auf; ebenso löst es sich in heissem wässrigem, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

Seine Analyse erfordert Aufmerksamkeit: Man muss es nach dem Krystallisiren aus Alkohol rasch abpressen und gleich verarbeiten; liegt es nur kurze Zeit an der Luft, so gibt es Wasser ab und der Chlorgehalt des krystallwasserhaltigen Produktes fällt zu hoch aus.

I. 0,241 g abgepresste, aber ganz kurze Zeit der Luft ausgesetzte Substanz gaben bei der Ausfällung des Chlors mit Silbernitrat 0,1476 g Ag Cl.

II. 0,152 g abgepresste und gleich analysirte Substanz gaben in der gleichen Weise 0,0861 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Cl: 14,29%	15,14%	14,01%

Die Wasserbestimmung machte desgleichen Schwierigkeiten, da das Wasser über Schwefelsäure nicht ganz entweicht, bei 80° aber neben den letzten Anteilen Wasser Salzsäure fortgeht.

0,1635 g Substanz verloren beim Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht 0,011 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 7,24 %	6,13 %.

Schwefelsaures Salz. Versetzt man die Base mit wenig verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt zunächst Auflösung; die Flüssigkeit erstarrt aber bald zu einem Brei weisser Nädelchen, besonders beim Umrühren. Nach dem Verdampfen zur Trockne wird der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisirt: Man erhält so schneeweisse, feine, seidenglänzendze Nädelchen, die an der Luft etwas verwittern. Die wässrige Lösung des reinen Salzes fluorescëirt schwach violett.

0,448 g abgepresstes Salz verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0,0255 g H_2O.

0,3145 g abgepresstes Salz gaben bei der Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum 0,2394 g Ba SO_4.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 5,77 %	5,69 %
H_2SO_4: 31,93 „	32,02 „

0,2465 g wasserfreies Sulfat gaben bei der Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum 0,1979 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4: 33,59	33,75 %.

Pikrinsaures Salz. Vermischt man eine alkoholische Lösung der Base mit einer kalt gesättigten, alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, so fällt das Pikrat als voluminöser Niederschlag, der aus lauter feinen schwefelgelben Nädelchen besteht. Es löst sich äusserst schwer, selbst in sehr viel

kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in langen, schön glänzenden hellgelben Nadeln. Im Schmelzröhrchen erhitzt, bleibt es bis 210° unverändert, färbt sich dann allmählich dunkler und schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 216—217°.

0,16 g luftrockene Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 24,4 ccm N bei 19,5° Temperatur und 711,3 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N: 16,16%	16,45%

Chromsaures Salz. Versetzt man die salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat, so fällt dasselbe als voluminöser rotgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in roten, derben, stark glänzenden Prismen. Beim längeren Liegen am Lichte überzieht es sich mit einer rotbraunen Schicht, von einer oberflächlichen Zersetzung herrührend.

0,4835 g lufttrockenes Salz gaben beim Glühen 0,1225 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr_2O_3: 25,20%	25,33%

Platindoppelsalz. Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid einen fleischroten, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in heisser verdünnter Salzsäure und in Alkohol, leichter löslich in kochender, concentrirter Salzsäure und wird daraus in Form eines orangeroten Krystallpulvers erhalten.

I. 0,774 g lufttrockenes Platinat verloren beim Trocknen bis 120° 0,02 g H_2O.

II. 0,836 g lufttrockenes Platinat verloren beim Trocknen bis 120° 0,0215 g H_2O.

I. 0,3835 g lufttrockenes Platinat hinterliessen beim Glühen 0,1195 g Platin.

II. 0,292 g lufttrockenes Platinat hinterliessen beim Glühen 0,0905 g Platin.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot PtCl_6H_2 + H_2O$	Gefunden: I.	II.
H_2O: 2,89 %	2,58 %	2,57 %
Pt: 31,25 „	31,16 „	31,01 „

Die Analysen I und II stammen von verschiedenen Präparaten.

0,437 g bei 120° getrocknetes Platinat hinterliessen beim Glühen 0,1405 g Pt.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot PtCl_6H_2$:	Gefunden:
Pt: 32,21 %	32,15 %

Jodäthylat. 5 g Base wurden mit 9 g Jodäthyl circa 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100—110° erhitzt. Das entstandene Produkt ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmen Wasser und Alkohol und wird durch Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigt. Es bildet hellbraune, glänzende Kryställchen.

0,1535 g lufttrockene Substanz gaben bei der Fällung des Jods mit Silbernitrat 0,09299 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5J + 2H_2O$:	Gefunden:
J: 32,90 %	32,70 %

Platindoppelsalz des Chloräthylats. Nachdem aus der wässrigen Lösung des Jodäthylats mit Silbernitrat das Jod ausgefällt ist, wird mit Salzsäure das überschüssige Silber gefällt. Platinchlorid erzeugt anfänglich keinen Niederschlag. Concentrirt man die Lösung, so scheidet sich während des Eindampfens und hauptsächlich beim Erkalten eine reichliche

Menge eines schönen, orangeroten Krystallpulvers ab. Das Salz ist wasserfrei.

0,194 g bei 120° getrocknetes Platinat hinterliessen beim Glühen 0,0595 g Platin.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot PtCl_6H_2$:	Gefunden:
Pt: 30,78%	30,82 %

Es zeigt sich sonach, dass die Base, trotzdem sie als zweifach tertiäre Stickstoffverbindung zwei Molecüle Jodäthyl addiren könnte, diess auch mit der hiefür berechneten Menge Jodäthyl, die bei der Darstellung angewandt wurde, nicht eintritt.

Base II.

Sie bildet nach der Trennung eine schwach grau gefärbte, flockig aussehende, jedoch vollkommen krystallinische Masse. Mehrmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man sie so in Form ihres Hydrates in concentrisch gruppirten, rein weissen, seideglänzenden Nädelchen, die an der Luft nicht verwittern, jedoch über Schwefelsäure ihr Krystallwasser abgeben, wobei die wasserfreie Base als ein matt weisses, sehr leichtes Pulver zurückbleibt. Lufttrocken schmilzt sie bei 81—82°, über Schwefelsäure getrocknet bei 108—109°. Sie löst sich leicht in warmem Benzol und heissem verdünnten Alkohol, schwer in kaltem verdünnten Alkohol Aether löst in der Kälte gar nicht, in der Wärme kaum merklich, Petroleumäther löst kalt fast gar nicht, heiss vollständig. Am schönsten krystallisirt die Base, wie schon erwähnt, aus heissem verdünnten Alkohol, besonders wenn die Lösung sehr verdünnt ist, wo sie alsdann oft in zweicentimeterlangen, starkglänzenden, farblosen Nadeln anschiesst. Sie lässt sich unzersetzt destilliren.

1,236 g lufttrockene Base verloren beim Trocknen über Schwefelsäure 0,333 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2 + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 27,06 %	26,94 %

0,285 g über Schwefelsäure getrocknete Base gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,8702 g CO_2 und 0,139 g H_2O.

0,1025 g über Schwefelsäure getrocknete Base gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 13,5 ccm N bei 18° Temperatur und 731,5 mm Druck.

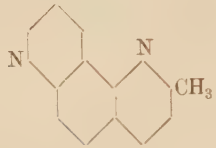
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C: 80,41 %	79,99 %
H: 5,15 „	5,46 „
N: 14,43 „	14,54 „

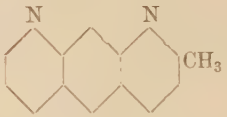
Obwol es mir nun wegen Mangel an Material nicht vergönnt war, auch einige Salze dieser zweiten Base mit den entsprechenden der Base I zu vergleichen, so glaube ich aber doch aus der sehr grossen Verschiedenheit der Schmelzpunkte, der Löslichkeitsverhältnisse beider Basen in Alkohol und Aether und des Wassergehaltes den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Condensation von Meta-Amidochinaldin zwei Basen entstanden sind. Ich lasse die hauptsächlich in die Augen springenden Unterschiede beider Basen, systematisch nebeneinandergestellt, nochmals folgen:

Base I.	Base II.
Hydrat schmilzt bei 49—50°.	Hydrat schmilzt bei 81—82°.
Die wasserfreie Base schmilzt bei 64—65°.	Die wasserfreie Base schmilzt bei 108—109°.
Löst sich leicht in jedem Gemisch von Alkohol und Wasser und krystallisirt daraus auch nach langem Stehen nichts aus.	Löst sich nur in heissem verdünnten Alkohol und krystallisirt daraus sofort beim Erkalten.
Löst sich leicht in kaltem Aether.	Ist in kaltem Aether unlöslich, in warmem kaum merklich löslich.
Krystallisirt mit drei Molecülen Wasser.	Krystallisirt mit vier Molecülen Wasser.

Dem verwendeten sogenannten Meta-Amidochinaldin kann desshalb aus früher erörterten Gründen nur die Constitution eines wahren Metasubstitutionsproduktes zukommen.

Die Constitution der beiden entstandenen Basen entspräche dann den Formeln:





Welche Constitution nun der Base I und welche der Base II zukommt, versuchte ich durch den Abbau der mir in grösserer Menge zur Disposition stehenden Base I zu eruiren und zwar auf folgende Weise: Oxydirt man das Methyl derselben zu Carboxyl und spaltet aus der gebildeten Carbonsäure die Kohlensäure ab, so komme ich entweder zum Skraup'schen Phenantrolin (erhalten aus Metaphenylendiamin mit Glycerin und H_2SO_4),[1]) wenn der verarbeiteten Base die erstere von obigen Formeln zukommt, oder ich erhalte einen davon verschiedenen Körper: dann muss der oxydirten und destillirten Base die zweite von obigen Formeln entsprechen. In jedem Falle ergibt sich dann die Constitution der Base II von selbst.

Oxydation der Base I.

Zunächst wurde versucht das Methyl meiner Base durch Chromsäure und Schwefelsäure, analog früheren Arbeiten,[2]) zu oxydiren. Nach mehreren Versuchen, wobei die Mengenverhältnisse der Chromsäure und der Schwefelsäure verschiedentlich geändert wurden, ohne eine fassbare Menge von Säure zu erhalten, erwies sich nachfolgendes Mengenverhältniss

1) Wiener Monatsh. II, 570.
2) Berl. Ber. XVI, 2472; XVIII, 3368 und 3379 etc.

noch als das beste: 5 g Base wurden mit 14 g Chromsäure und 20 g concentrirter Schwefelsäure oxydirt und erhielt ich dabei ca. ein Zehntel Gramm Säure. Die geringe Menge derselben wurde in heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht; nach dem Erkalten schieden sich weisse Nädelchen ab, die bei 208—209° schmolzen. Wie sich bei der nachher zu beschreibenden Oxydation mit übermangansaurem Kali ergibt, kommt dieser Schmelzpunkt einer Säure von der empirischen Formel: $C_{13} H_8 N_2 O_2$ zu. Es weist dieselbe auf ein Oxydationsprodukt hin, das durch Übergang des Chinaldinmethyls in Carboxyl entstanden ist, was ja gerade bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure vorauszusehen war. Leider reichte die Substanz zur Analyse nicht aus, konnte aber durch ihren Schmelzpunkt in wol zweifelloser Art mit der mit übermangansaurem Kali erhaltenen Säure identificirt werden, die nachfolgend beschrieben werden soll.

Die Versuche, meine Base mit Permanganant zu oxydiren, hatten folgenden Verlauf: 10 g Base wurden in einem halben Liter Wasser suspendirt, mit 9 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, mit einem Liter Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 24 g Permanganat in einem halben Liter Wasser allmählich versetzt. Es findet immer sehr rasch Entfärbung des Permanganats statt; die Flüssigkeit riecht während der Oxydation stark nach Essigsäure. Ist das Permanganat eingetragen, so wird das Oxydationsgemisch durch Einleiten von Wasserdampf erhitzt, um den Braunstein leichter filtrirbar zu machen und dieser nach dem Erkalten abfiltrirt. Der ausgeschiedene Braunstein wurde zweimal mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die gelbe alkalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das amorphe, voluminöse Silbersalz gefällt, rasch abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser suspendirt und unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber scheidet

sich die Säure beim Erkalten sofort in hellbraunen Krystallwärzchen aus. Die Ausbeute lässt auch hier sehr zu wünschen übrig, indem ich aus 10 g Base nie mehr wie 0,5—0,6 g Säure erhielt. Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich; leichter löst sich die Säure in schwach salzsäurehaltigem Wasser. Kocht man diese Lösung mit Tierkohle und wiederholt die Reinigung drei bis viermal, so erhält man sie in ganz schwach bräunlich gefärbten Nädelchen, die lufttrocken bei 208—209° schmelzen, bei 210° sich stürmisch unter Kohlensäureentwicklung zersetzen. Der Schmelzpunkt beweist, wie weiter oben schon angedeutet wurde, ziemlich scharf die Identität dieser Säure mit der durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen.

0,304 g lufttrockene Säure gaben beim Trocknen bei 110—120° 0,0243 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O: 7,43 %	8,00 %

0,237 g bei 120° getrocknete Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,603 gr CO_2 und 0,0775 g H_2O.

0,062 g bei 120° getrocknete Säure gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 7,2 ccm N bei 17,5° Temperatur und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$:	Gefunden:
C: 69,64 %	69,37 %
H: 3,57 „	3,64 „
N: 12,57 „	12,84 „

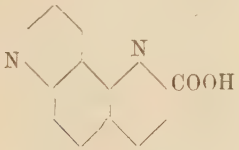
Die Säure bildet ein in Wasser schwer lösliches, amorphes, grünes Kupfersalz. Das schon oben erwähnte Silbersalz ist ebenfalls unlöslich in Wasser, frisch gefällt fast rein weiss, amorph und besonders in der Kälte abgeschieden sehr voluminös.

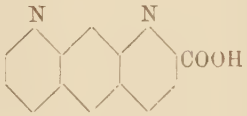
Kurz mag hier erwähnt sein, dass das Filtrat des Braunsteins beim Eindampfen etwas unveränderte Base abschied, dass ferner aus demselben noch zwei Säuren isolirt wurden, von denen eine aus Wasser umkrystallisirt, weisse seidenglänzende Nädelchen repräsentirte, die sich beim Trocknen stark in einander verfilzten und bei 202° unter Kohlensäureabgabe schmolzen. Die andere Säure krystallisirte aus Alkohol in gelblichen Krystallhäufchen, und konnte selbe bei der Thermometergrenze noch nicht zum Schmelzen gebracht werden. Beide Säuren treten in sehr geringer Menge auf und wurden nicht weiter untersucht.

Von einer Darstellung weiterer Salze meiner Säure sah ich zunächst ab, da es mir darum zu tun war, zur Ermittelung ihrer Constitution und der meiner zwei Basen aus ihr Kohlensäure abzuspalten und eventuell zum Phenantrolin zu gelangen.

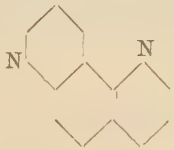
Destillation der Carbonsäure.

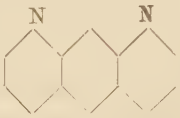
Die Constitution der Säure dürfte wol auf die zwei Fälle beschränkt sein:





Spaltet man aus ihr Kohlensäure ab, so können nur folgende Basen entstehen:





Erstere ist das Skraup'sche Phenantrolin, letztere bis jetzt nicht dargestellt worden.

2 g Säure wurden in einem Kölbchen im Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 210° schmolz sie zusammen, entwickelte heftig Kohlensäure und hinterliess eine braune Flüssigkeit. Nachdem noch ca. 10 Minuten auf 220° erhitzt worden war, wurde der Kolbeninhalt in verdünnter Salzsäure gelöst, ein geringer kohliger Rückstand filtrirt und die stark braun gefärbte Lösung mit Kaliumbichromat versetzt: es entstand nur ein geringer, amorpher, brauner Niederschlag, nach dessen Abfiltriren die Flüssigkeit eine schöne rote Farbe besass. Ich concentrirte vorsichtig am Wasserbade und stellte alsdann die Lösung in's Vacuum über concentrirte Schwefelsäure und Aetzkalk. Es schieden sich alsbald prächtige rote, in einander verwachsene derbe Krystalle ab, die aus heissem Wasser in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirten.

Vergleichung der Eigenschaften meines Chromats mit dem Skraup'schen Phenantrolinchromat:[1])

Mein Chromat:

Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, goldgelben glänzenden Nadeln. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heisser verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung lässt sich bis auf ein kleines Volumen abdampfen, ohne dass Reduktion eintritt.

Eine ganz concentrirte Lösung wird zuerst missfarbig, dann grün, während sie stark nach Chlor riecht und ein weisser in Wasser wieder löslicher Körper neben ausgeschiedenem Chromat sich bildet.

Dem Lichte ausgesetzt überzieht es sich mit einer braunen Schicht.

Phenantrolinchromat:

Die prächtig krystallisirende Verbindung, die goldgelbe glänzende Nadeln bildet, ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, noch leichter in heisser verdünnter Salzsäure löslich. In verdünnten salzsauren Lösungen kann es lange gekocht werden, ohne sich zu verändern; beim starken Concentriren tritt Reduktion ein.

Bei längerem Liegen am Lichte nimmt es eine rotbraune Farbe an.

1) Wiener Monatsh. III, 578.

0,373 g lufttrockene Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0985 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr_2O_3: 26,29 %	26,35 %

Aus dem Chromat wurde die Base frei gemacht, um diese mit dem Phenantrolin selbst zu vergleichen. Da auch Skraup das Phenantrolin in reiner Form durch Zersetzung des Chromats erhalten hat,[1]) stelle ich zuerst die Erscheinungen beim Freimachen der Base mit Ammoniak und dann deren Eigenschaften mit den entsprechenden Beobachtungen Skraup's zusammen:

Meine Base:

Das Chromat mit Ammoniak erwärmt, scheidet ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das beim Umrühren der Flüssigkeit rasch zu einem Brei feiner, verfilzter, weisser Nädelchen erstarrt. Die so erhaltene, lufttrockene Base schmilzt bei 65°; über Schwefelsäure getrocknet zeigt sie den Schmelzpunkt 78°.

Die Base ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser.

Ist die wässrige Lösung sehr verdünnt, so krystallisirt die Base daraus erst nach längerem Stehen in weissen, weichen Nädelchen.

Phenantrolin:

Das Chromat scheidet, in Wasser suspendirt und mit Ammoniak zersetzt ein gelbliches Öl ab, das beim Erkalten zu einem Haufwerk feiner Nadeln erstarrt, besonders wenn geschüttelt wird, wo dann die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Diese Nadeln stellen eine Krystallwasserverbindung des Phenantrolins dar, die bei 65,5° schmilzt, über Schwefelsäure ganz ihr Wasser verliert und dann bei 78—78,5° schmilzt.

In kaltem Wasser ist es schwer, in kochendem leichter löslich.

Nach dem Abkühlen krystallisirt wieder die Krystallwasserverbindung.

Zum letzten Vergleiche wurde aus einem halben Gramm destillirter Säure mit Alkohol die Base ausgezogen und mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt:

1) Wiener Monatsh. III, 573.

Erhaltenes Pikrat:

Fällt in eben angegebener Weise in lichtgelben, mikroskopischen Nädelchen, die in kaltem Alkohol schwer, in kochendem ziemlich schwer löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in strohgelben, langen Nadeln, die bei 205° sintern und bei 238° schmelzen.

Phenantrolinpikrat:[1])

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Phenantrolin und Pikrinsäure fällt es in intensiv lichtgelben, mikroskopischen Nädelchen aus, die sich auch in kochendem Alkohol schwer lösen, bei 205° sintern und bei 238 bis 240° schmelzen.

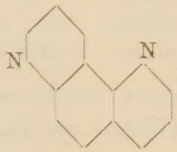
0,2954 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,566 g CO_2 und 0,2339 g H_2O.

0,1135 g lufttrockene Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 17,4 ccm N bei 18,5° Temperatur und 712 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
C: 52,81 %	52,23 %
H: 2,69 „	2,88 „
N: 17,11 „	16,70 „

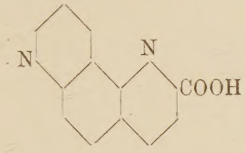
Das Pikrat verbrennt, wie auch Skraup angibt, sehr schwer.

Alle diese Thatsachen lassen wol kaum mehr einen Zweifel übrig, dass die beiden verglichenen Basen identisch sind; da nun Skraup für das Phenantrolin die Constitution unzweifelhaft als folgende festgestellt hat:

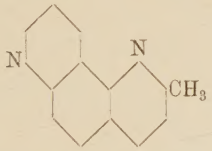


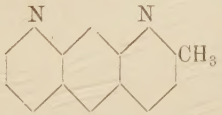
1) Wiener Monatsh. III, 578.

so kann meiner, der Destillation unterworfenen Säure, übereinstimmend mit den analytischen Zahlen blos die Zusammensetzung zukommen:



was zur Folge hat, dass die Base I die Formel besitzt:



Sie repräsentirte ein Methylphenantrolin, während die beschriebene Carbonsäure eine Phenantrolincarbonsäure wäre.

Für Base II bleibt keine andere Constitution als folgende: